

PCT/JP2004/012040
12.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

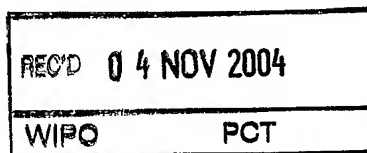
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 3 1 9 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 1 3 1 9 1]

出 願 人 森田化学工業株式会社
Applicant(s):

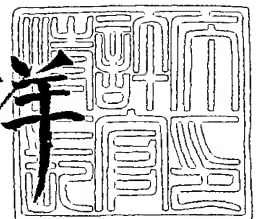


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 9 1 1 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 H16P1003
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01F 11/22
B01J 8/02
C02F 1/58

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区東三国 3 丁目 1 2 番 1 0 号 森田化学工業株式会社内
【氏名】 百田 邦堯

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区東三国 3 丁目 1 2 番 1 0 号 森田化学工業株式会社内
【氏名】 山本 和正

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区東三国 3 丁目 1 2 番 1 0 号 森田化学工業株式会社内
【氏名】 井上 洋一

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区東三国 3 丁目 1 2 番 1 0 号 森田化学工業株式会社内
【氏名】 渡辺 修一

【特許出願人】
【識別番号】 390024419
【氏名又は名称】 森田化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100103654
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤田 邦彦
【電話番号】 06-6364-0693

【選任した代理人】
【識別番号】 100087996
【弁理士】
【氏名又は名称】 福田 進
【電話番号】 06-6364-0693

【選任した代理人】
【識別番号】 100118522
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤田 典彦
【電話番号】 06-6364-0693

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 033226
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

塩酸酸性条件下において、フッ素含有排液と塩化カルシウム水溶液とを反応系に同時に導入することにより、比較的粒径の大きな純度 98% 以上のフッ化カルシウムを析出させ、それを回収することを特徴とするフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 2】

pH 2 以下の塩酸酸性条件下で行うことを特徴とする請求項 1 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 3】

フッ素含有排液および／または塩化カルシウム水溶液に、塩酸を含有するものを使用するか、あるいは、塩酸水溶液を別途連続または間歇的に反応系に導入することを特徴とする請求項 1 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 4】

室温または 30～90℃の温度条件下で反応させることを特徴とする請求項 1 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 5】

平均粒径 5～300 μm のフッ化カルシウムを製造することを特徴とする請求項 1 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 6】

反応により生成したフッ化カルシウム回収後の溶液に含まれる塩酸の一部または全部を、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム塩と反応させて塩化カルシウムを生成させ、この塩化カルシウム水溶液を請求項 1 記載の塩化カルシウム水溶液として使用することを特徴とする再利用法。

【請求項 7】

塩酸酸性条件下において、フッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液とを反応系に同時に導入することにより、比較的粒径の大きな純度 98% 以上のフッ化カルシウムを析出させ、それを回収することを特徴とするフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 8】

pH 2 以下の塩酸酸性条件下で行うことを特徴とする請求項 7 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 9】

フッ化水素酸含有排液および／または塩化カルシウム水溶液に、塩酸を含有するものを使用するか、あるいは、塩酸水溶液を別途連続または間歇的に反応系に導入することを特徴とする請求項 7 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 10】

室温または 30～90℃の温度条件下で反応させることを特徴とする請求項 7 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 11】

平均粒径 5～300 μm のフッ化カルシウムを製造することを特徴とする請求項 7 記載のフッ化カルシウムの製造方法。

【請求項 12】

反応により生成したフッ化カルシウム回収後の溶液に含まれる塩酸の一部または全部を、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム塩と反応させて塩化カルシウムを生成させ、この塩化カルシウム水溶液を請求項 7 記載の塩化カルシウム水溶液として使用することを特徴とする再利用法。

【請求項 13】

請求項 1 または請求項 7 の方法により回収されたフッ化カルシウムを、フッ化水素製造用原料として供することを特徴とするフッ化カルシウムのリサイクル方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化カルシウムの製造方法と再利用法ならびにそのリサイクル方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化水素酸をほとんど含まない比較的濃度が高いフッ素含有排液から、あるいは、フッ化水素酸を含有する排液から、そのままフッ化水素製造用の原料として利用できる純度および粒径を有するフッ化カルシウムを製造する方法に関するものである。また、その反応中に副生する塩酸とアルカリ性のカルシウム塩とを反応させて塩化カルシウム水溶液を調製し、この水溶液をフッ化カルシウム回収用のカルシウム源として再利用する方法に関するものである。さらに、本発明は、回収されたフッ化カルシウムのリサイクル方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フッ化水素酸をほとんど含まないフッ素含有排液、あるいは、フッ化水素酸含有排液を処理するに当っては、通常、それらを水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウムなどのカルシウム化合物と反応させ、難溶性のフッ化カルシウムとして固定化している。

【0003】

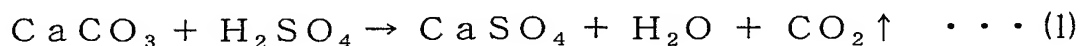
このようにして回収されたフッ化カルシウムは、粒径が細かく、そのままでは濾過できないため凝集剤を用いてフロックとし、シックナーなどで沈降分離したのち、フィルタープレスなどの濾過を行っている。そのため、水分が50～60%もあり、さらに、塩素などの不純物を多量に含むため産業用として再利用できないだけでなく、そのボリュームも大きいいためその処分が問題となっている。

【0004】

粒径を大きくするために粒度を揃えた天然炭酸カルシウムにフッ素含有排液を通すことにより、天然炭酸カルシウムの骨格をほぼ保ったままフッ化カルシウムを生成させる試みがなされている（例えば、特許文献1，2参照）。この際、発生する炭酸ガスが抜けたり、フッ化カルシウムフロックが生成されたり、炭酸カルシウムの中心部が未反応で残るなどの問題がある。回収されたフッ化カルシウムは粒度、流動性共に問題はないが、フッ化水素製造用原料としての炭酸カルシウムが良好な場合でも3～7%程度、平均的には10～15%残るため、式(1)の反応により多量の炭酸ガスと水とが発生し、その結果、フッ化水素の収率が低下したり、運転が不安定になったり、装置の腐食が激しいなどの問題がある。この方法で回収されたフッ化カルシウム数%を蛍石と混ぜて処理した報告例もある（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

【化1】



【0006】

【特許文献1】 特開平06-063561号公報（出願人：栗田工業株式会社および橋本化成株式会社、発明の名称：フッ素含有水用処理装置）

【特許文献2】 特開平06-063563号公報（出願人：栗田工業株式会社および橋本化成株式会社、発明の名称：フッ素含有水の処理方法）

【非特許文献1】 新エネルギー・産業技術総合開発機構 「平成13年度成果報告書 51101125 平成13年度地球温暖化防止関連技術開発 HFC-23 破壊技術の開発」 平成14年3月報告（委託先：社団法人産業環境管理協会）

【0007】

数百ppmの希薄なフッ素含有排液については、フッ化カルシウムの結晶を成長させて

大きな粒径にする技術（例えば、特許文献3、4、非特許文献2、3参照）もあるが、スケールの割には処理量が少ないこと、回収したフッ化カルシウムの粒径が0.5mmから1mmと大きいためフッ化水素製造用原料として用いるためには粉碎が必要であり、また、種結晶の選択にも問題があり、その回収物の再利用技術が未だ確立されていない。

【0008】

【特許文献3】特開2003-225680号公報（出願人：オルガノ株式会社、発明の名称：フッ素を含む排水の処理方法）

【特許文献4】特開2003-305458号公報（出願人：オルガノ株式会社、発明の名称：フッ素含有排水の処理方法）

【非特許文献2】オルガノ株式会社 橋本貴行著、「晶析法を用いたフッ酸リサイクル技術」、クリーンテクノロジー、5月号、日本工業出版株式会社、2001年5月、第40～42頁

【非特許文献3】オルガノ株式会社 明賀春樹著、「排水からの水回収、物質回収」化学工学、1月号、化学工学会、2004年1月、第54～56頁

【0009】

粒を揃えた炭酸カルシウムから得られた回収フッ化カルシウムや結晶成長により得られた回収フッ化カルシウムをフッ化水素製造原料である蛍石と数パーセント混ぜて使用することができるが、これらの回収フッ化カルシウムの純度は92～97%程度であり、強熱減量（500～600℃の温度条件下で数時間加熱時の重量損失）および不純物の変動が大きいこと、それらの分析および運転管理が大変であり、それに要するその経費が大きな問題となる。

【0010】

回収されたフッ化カルシウムは、一般的に、平均粒径が小さく二次的に凝集していること、比表面積が非常に大きいこと、嵩密度が小さいこと、水分が多いこと、強熱減量が大きいこと、塩素などの不純物が多いこと等の問題がある。そのため、乾燥時の粉塵の問題や蛍石との混ざり具合が悪く、硫酸との反応性が高いこと、塩素不純物が増加するなどの理由により、フッ化水素製造用原料としてほとんど利用されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、フッ化水素酸をほとんど含まない比較的高い濃度のフッ素含有排液、あるいは、フッ化水素酸を含有する排液から、効率良くフッ素の大部分をフッ化水素製造用に適する粒径を有し、かつ、高純度のフッ化カルシウムとして析出させ、それを回収することにより、主としてフッ化水素製造用原料に供することである。そして、本発明によれば、フッ素の固定化処理に伴う産業廃棄物量を大幅に削減できると共に、資源的に乏しい天然のフッ化カルシウム（蛍石）を使用せずにフッ素化学産業のキーマテリアルであるフッ化水素を製造することができる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、かかる目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、反応時の溶液組成や合成条件を工夫することにより、フッ化水素製造用に適する純度、粒度、嵩密度のフッ化カルシウムを簡便に回収する技術を見出した。このようにして得られたフッ化カルシウムは、粒径が大きく、しかも、高純度であるだけでなく、天然の蛍石で問題となるシリカ分および砒素分をほとんど含有しない利点を有することも分かった。

【0013】

すなわち、本発明においては、塩酸酸性条件下において、より好ましくは、pH2以下の塩酸酸性条件下で、例えば、フッ化カルシウムの溶解度が0.05%以上となる塩酸酸性条件下で、フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液とを反応系に同時に導入する。このようにすると、純度が98%以上と高く、粒度の大きなフッ化カルシウム結晶を成長させることができる。

このようにして得られたフッ化カルシウムを水洗・乾燥すると、既存のフッ化水素製造プラントの原料として何ら問題なく使用することができる。

【0014】

また、本発明においては、フッ素含有排液において、晶析したフッ化カルシウムを回収した後、残留する塩酸の一部または全部を水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物と反応させて塩化カルシウムを生成し、この塩化カルシウム水溶液をフッ素含有排液の処理に再利用する。

【0015】

また、本発明においては、フッ化水素酸含有排液において、晶析したフッ化カルシウムを回収した後、塩化カルシウムとフッ化水素酸の反応で副生した塩酸の一部または全部を、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物と反応させて塩化カルシウムを生成し、この塩化カルシウム水溶液をフッ化水素酸含有排液の処理に再利用する。

【0016】

このように、塩酸の一部または全部を水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物と反応させて塩化カルシウム水溶液をつくることにより、これらのカルシウム化合物を用いて直接フッ素を固定化処理した際に未反応のカルシウムが多量に残るのに比べ、フッ素に対してカルシウム化合物を過剰に使用するのを防止できる。

【0017】

さらに、本発明によれば、フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液との反応で溶液中に溶解して残ったフッ化カルシウムが、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物を反応させて塩化カルシウム水溶液をつくる際に、カルシウムイオン濃度が高くなること、さらには、pHが高くなることにより、大部分のフッ化カルシウムとして固定化される。そして、得られた塩化カルシウム水溶液中のフッ素分は10ppm前後の低い値にすることができる。

本発明のプロセスで生成する過剰の塩化カルシウム水溶液は、適正な濃度に濃縮することにより、工業用塩化カルシウムとして供することができる。

【0018】

本発明をさらに具体的に説明する。

フッ化水素酸をほとんど含まない高濃度のフッ素含有排液、あるいは、フッ化水素酸を含む排液を処理するに当っては、通常、生石灰、消石灰、塩化カルシウムなどの水溶性のカルシウム化合物と反応させて中性付近に保持することにより、溶解度が0.002%程度の難溶性のフッ化カルシウムとして大部分のフッ素を固定化している。

【0019】

このような固定化処理により得られたフッ化カルシウムは、粒径が非常に細かく、そのままでは濾過できないため、凝集剤を用いてフロックにした後、沈降分離・フィルタープレス濾過を行っている。そのために、水分が50～80%もあり、産業用として再利用できないだけでなく、そのボリュームも大きいためその処分が問題となっている。

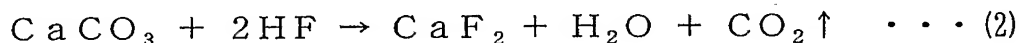
【0020】

この問題を解決するために、適度の粒径に揃えた天然炭酸カルシウムとフッ化水素を反応させて(式(2)参照)、炭酸カルシウムの骨格をほぼ保ったままフッ化カルシウムを生成させる試みがなされ、多くの企業で採用されている。

この場合においては、大部分の炭酸カルシウムが粒径を保持したままフッ化カルシウムとして回収されるが、中心部に行くに従って発生する炭酸ガスが抜け難く、さらなる反応の進行を阻害するために炭酸カルシウムの中心部が未反応の炭酸カルシウムとして、全体の3～10%程度残るなどの問題がある。炭酸ガスの発生に伴い、微粒子のフッ化カルシウムフロックが生成する問題もある。また、この方法は中性のフッ素含有排液に対してはそのままでは適用できず、フッ素含量に相当する多量の酸を加えて処理した液を用いる必要がある。

【0021】

【化2】



【0022】

数百ppm程度の希薄なフッ素含有排液については、pHを中性付近に調整したのち、薄い塩化カルシウム水溶液と種結晶とを同時に流動層内に入れて反応させることによって、種結晶にフッ化カルシウムの結晶を成長させ、大きな粒径にする技術もある。この際用いられる種結晶の粒径が100～200 μm と大きく、比表面積が小さいためにスケールの割には処理量が少ないこと、回収したフッ化カルシウムの粒径が0.5mmから1mmと大きいため、フッ化水素製造用原料として用いるためには粉碎が必要である。この場合、種結晶にフッ化カルシウムを使用すれば、回収したフッ化カルシウムの純度は93～98%程度にできる。ただし、溶解度の小さい不純物は一緒に析出してフッ化カルシウムの純度を下げる。

【0023】

また、炭酸カルシウムを用いる場合においても、また、種結晶を用いる場合においても、使用し得る炭酸カルシウムと種結晶の粒度の範囲がいずれも狭く、それらを選別するための経費も必要となり、予想外に高価な原料を使用しなければならないことになる。

【0024】

塩酸酸性条件下において、より好ましくは、pH2以下の塩酸酸性条件下で、フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液とを同時に導入することにより反応させる本発明の方法によれば、塩酸の濃度や合成条件などによって変わるが、フッ化カルシウムの溶解度を高くすることができる。例えば、反応溶液の塩酸濃度が3%の場合には、フッ化カルシウムの溶解度を0.2%程度、反応溶液の塩酸濃度が6%の場合には、フッ化カルシウムの溶解度を0.4%程度に高めることができる。

【0025】

このように、本発明においては、反応系のフッ化カルシウムの溶解度を高くできること、反応系へのフッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液の導入方法を工夫することにより、高い濃度のフッ素を含量するフッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と高い濃度の塩化カルシウム水溶液を用いても、細かいフッ化カルシウムの濁りを生成することなしに、フッ化カルシウムの結晶を成長させることができる。そのために、純度が高く、粒度の大きいフッ化カルシウム結晶を容易に得ることができる。このようにして得られたフッ化カルシウムを軽く水洗して乾燥すると、物理的にも品位的にも問題はなく、既存のフッ化水素製造プラントの原料として使用することができる。

【0026】

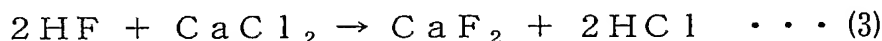
本発明において、フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液を同時に導入することにより反応させる方法は、バッチ方式でも良いが、流動層方式、半回分式、連続オーバーフロー方式などの方法で連続的に行うのが好ましい。また、フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液の反応系への導入方法は、ノズル噴霧、細かい穴を複数開けたインサート管など、反応系内に効率良く分散する方法を用い、流量をコントロールするために微調整可能な定量ポンプを用いるのが良い。ただし、本発明はこれらの導入方法のみに制限されるものではない。

【0027】

フッ化水素酸含有排液の場合においては、式(3)に示すようにフッ化水素酸と塩化カルシウムの反応により塩酸を生成するため、反応系内には自然と多量の塩酸が存在するため、塩酸をわざわざ補給する必要はない。

【0028】

【化3】



【0029】

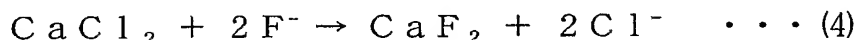
以下に示すように、フロン破壊装置から排出される吸収液には塩酸とフッ化水素酸とを含んでおり、また、フッ素化学工業で排出される濃厚なフッ化水素酸含有排水には塩酸を含む場合が多い。これらの排水を処理するに当って、本発明の方法を用いると、排水中の塩酸濃度が高いためにフッ化カルシウムの溶解度が大きくなり、純度が高くかつ大きな粒子のフッ化カルシウムを成長させるための反応条件の幅が広がるので、有利である。

【0030】

フッ素含有排水の場合においては、式(4)に示すようにフッ素アニオンと塩化カルシウムの反応により塩素アニオンを生成するが、塩酸を発生しない。

【0031】

【化4】



【0032】

したがって、反応液を塩酸酸性下に保持するために、フッ素含有排水ならびに塩化カルシウム水溶液中のいずれかに、あるいは、両方に、あらかじめ塩酸を含有させるか、塩酸水溶液を別途連続的または間歇的に反応系に導入する手段を取るべきである。この場合に使用する塩酸の種類はいかなるものでも良いが、例えば、できるだけ経済的に安価な廃塩酸などを用いるのが好ましい。塩酸以外に硫酸、リン酸などを使うことも考えられるが、この場合には、回収フッ化カルシウムの純度が硫酸カルシウムやリン酸カルシウムの共析によって著しく低下するので、好ましくない。また、硝酸を用いた場合には良い結果が得られるが、排水中の窒素規制の問題から使用し難い。

【0033】

塩酸酸性条件下において、フッ素含有排水あるいはフッ化水素酸含有排水と塩化カルシウム水溶液とを同時に導入する場合における反応温度は、常温でもよいが、平均粒径30 μm 以上の大きなフッ化カルシウムを安定して得るためには、少し高い温度で反応させた方がよい。逆に、高すぎると、エネルギーの無駄使いとなる。室温または30 \sim 90 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、40 \sim 70 $^{\circ}\text{C}$ で反応させるとよい。この範囲内で反応させると、その際の液温が高くなって導入液の拡散や混合がよりスムーズに起こるため、純度が高く、粒度の大きなフッ化カルシウム結晶が出来やすくなるので、より有利である。

【0034】

このようにして得られたフッ化カルシウムの平均粒径は、5 \sim 300 μm であり、遠心分離などの手段により容易に分離できる。分離した状態での付着母液は5%以下であり、平均粒径が50 μm 以上の場合では、3%以下となる。水洗・乾燥後のフッ化カルシウムの純度は99%以上、強熱減量は0.3%以下、シリカの含量は0.1%以下、塩素含量は0.05%以下であり、通常の蛍石（純度97%以上、シリカの含量0.5%以下、強熱減量0.5%以下）と比べて高品位である。

さらに、塩酸酸性条件下で結晶を析出させることにより、中性領域に比べてより溶解性が高くなる金属類、シリカ、砒素などの析出がほとんど見られないので、有利である。

【0035】

フッ素含有排水あるいはフッ化水素酸含有排水と塩化カルシウム水溶液との反応系から流出した溶液および脱水後の濾液中には、0.05 \sim 2%程度のフッ化カルシウムが含まれている。

フッ素含量の低いフッ素含有排水に対しては、フッ化カルシウムとしての回収率が極度に

低くなるために、本発明による方法は適用し難い。

【0036】

本発明にいうフッ素含有排液は、フッ化水素酸をほとんど含まない pH 3 以上の弱酸性、中性あるいはアルカリ性を呈するフッ素イオンを多く含む水溶液であるといえることができる。この排液には、フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウム、フッ化アルミニウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化鉄、フッ化鉛などの単塩、あるいは、ヘキサフルオロアルミン酸ナトリウム、ヘキサフルオロアルミン酸カリウム、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム、ヘキサフルオロケイ酸カリウムなどの複塩が単一で、あるいは、複数種溶解されているものも含まれる。例えば、フッ化水素をアルカリ洗浄した場合に通常生じるフッ化ナトリウムまたはフッ化カリウムを含む排液、無機フッ素化合物の製造工程で排出される、水に溶解した無機フッ素化合物を含む排液、タンタル粉末の製造工程で排出される、フッ化カリウム、塩化カリウムとフッ化ナトリウムを含む排液、フッ化カリウムを用いた有機化合物の塩素-フッ素交換反応で排出される、未反応のフッ化カリウムと塩化カリウムの混ざった排液などを挙げることができる。特に、フッ素濃度が 0.1% 以上、より好ましくは、0.5% 以上の排液を用いるのが良い。フッ素濃度が高い排液については、反応系から流出した溶液および脱水後の濾液にて希釈することにより、容易に適正な濃度に調製できるので、有利である。

【0037】

フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液との反応系から流出した溶液および脱水後の濾液には、多量の塩酸が含まれている。この塩酸は、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物の粉体および水を加えたスラリーと反応させて塩化カルシウム水溶液にする。

この際、カルシウムイオンの増加と pH が高くなることにより、得られた塩化カルシウム水溶液中のフッ素含量は 10 ppm 前後の低い値となる。このため、流出した溶液および脱水後の濾液に溶解していたフッ化カルシウムの大部分がフッ化カルシウムの固体として析出する。この析出物はフッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液との反応で晶析したフッ化カルシウムに比べて、粒径は小さく、純度は 92~97% と低い。

沈降分離、遠心分離などで固形物を除いた塩化カルシウム水溶液は、そのまま、あるいは、濃厚な塩化カルシウムを加えて濃度調整した後、フッ素含有排液あるいはフッ化水素酸含有排液と反応させるための塩化カルシウム水溶液として再利用できる。

【0038】

特に、濃厚なフッ化水素酸含有排液を処理する場合には、フッ化水素酸含有排液と塩化カルシウム水溶液の反応で流出した溶液および脱水後の濾液を用いて、濃厚なフッ化水素酸含有排液を希釈すると良い。また、反応で流出した溶液および脱水後の濾液を水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物で処理する際、塩酸当量よりも少ない当量のカルシウム化合物を使用すれば、塩酸を含有する塩化カルシウム水溶液を調製して塩化カルシウム水溶液として再利用するに当って、より効果的である。

【発明の効果】

【0039】

請求項 1 または 7 記載の発明によれば、フッ素の固定化処理によりフッ素含有産業廃棄物の負荷を大幅に削減できる。また、資源的に乏しい螢石を使用せずに、フッ化水素製造用に適するフッ化カルシウムを回収することができる。

【0040】

請求項 2 または 8 記載の発明によれば、フッ素の固定化処理を効果的に実施することができる。

【0041】

請求項 3 または 9 記載の発明によれば、フッ素の固定化処理を効果的に実施することができる。

【0042】

請求項4または10記載の発明によれば、フッ素の固定化処理を効果的に実施することができる。

【0043】

請求項5または11記載の発明によれば、フッ素の固定化処理を効果的に実施することができる。

【0044】

請求項6または12記載の発明によれば、フッ素の固定化処理時に発生する排液を効果的に再利用することができる。

【0045】

請求項13記載の発明によれば、有効なフッ素のリサイクル技術を提供することができる。

【実施例】

【0046】

以下、実施例と比較例とを用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0047】

(実施例1)

テフロン（登録商標、以下同じ）製攪拌器を備えた5 l テフロン P F A 製反応器に、5 % 塩酸 1000 g を入れ、50℃に設定したウォーターバスにセットし、攪拌しながら定量ポンプを用いて、フッ化カリウム 2 l、1 %、塩化カリウム 7.2 % およびフッ化ナトリウム 0.4 % を含む中性のフッ素含有排液（フッ素として 7.1 % 含有）1000 g と 35 % の塩酸 200 g を調合した溶液 1200 g と、14 % 塩化カルシウム水溶液 1482 g とをバランス良く5時間かけて同時に滴下した。滴下終了後10分間で攪拌を止め、吸引ろ過して濾液 3520 g を回収した。濾物は軽く水洗した後、120℃で2時間乾燥してフッ化カルシウム 134.2 g（回収率 92 %）を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.1 %、平均粒径は 16.4 μm 、500℃-2時間での強熱減量は 0.21 % であった。母液中には、塩酸 3.4 % とフッ化カルシウム 0.3 % を含有していた。

【0048】

(実施例2)

テフロン製攪拌器を備えた5 l テフロン P F A 製反応器に、2 % 塩酸 1000 g を入れ、50℃に設定したウォーターバスにセットし、攪拌しながら定量ポンプを用いて、フッ化ナトリウム 2.4 % を含む pH 9 のアルカリ性のフッ素含有排液 1000 g と 35 % の塩酸 100 g を調合した溶液 1100 g と、2 % 塩化カルシウム水溶液 1610 g とをバランス良く5時間かけて同時に滴下した。滴下終了後10分間で攪拌を止め、吸引ろ過して濾液 3650 g を回収した。濾物は軽く水洗した後、120℃で2時間乾燥してフッ化カルシウム 15.0 g（回収率 67 %）を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.0 %、平均粒径は 9.8 μm 、500℃-2時間での強熱減量は 0.23 % であった。母液中には、塩酸 1.5 % とフッ化カルシウム 0.2 % を含有していた。

【0049】

(実施例3)

テフロン製攪拌器を備えた5 l テフロン P F A 製反応器に、15 % 塩酸 1000 g を入れ、50℃に設定したウォーターバスにセットし、攪拌しながら定量ポンプを用いて、フッ化水素酸 17.2 % と塩酸 15.0 % を含有するフッ化水素酸含有排液 1000 g と、28 % 塩化カルシウム水溶液 1704 g とをバランス良く5時間かけて同時に滴下した。滴下終了後10分間で攪拌を止め、吸引ろ過して濾液 3400 g を回収した。濾物は軽く水洗した後、120℃で2時間乾燥してフッ化カルシウム 287.6 g（回収率 86 %）を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.3 %、平均粒径は 27.3 μm 、500℃-2時間での強熱減量は 0.23 % であった。母液中には、塩酸 17.9 % とフッ化カルシウム 1.4 % を含有していた。

【0050】

(実施例4)

テフロン製攪拌器を備えた5 l テフロンPFA製反応器に、実施例3で回収した母液1000 gを入れ、60℃に設定したウォーターバスにセットし、攪拌しながら定量ポンプを用いて、フッ化水素酸17.2%と塩酸15.0%を含有するフッ化水素酸含有排液1000 gと、28%塩化カルシウム水溶液1704 gとをバランス良く5時間かけて同時に滴下した。滴下終了後10分間で攪拌を止め、吸引ろ過して濾液3380 gを回収した。濾物は軽く水洗した後、120℃で2時間乾燥してフッ化カルシウム301.5 g (回収率90%)を回収した。このフッ化カルシウムの純度は99.5%、平均粒径は36.8 μ m、500℃-2時間での強熱減量は0.21%であった。母液中には、塩酸18.5%とフッ化カルシウム1.4%を含有していた。

【0051】

(実施例5)

実施例4と全く同じ操作を、ウォーターバスを用いずに室温(20℃)で行ったところ、実施例4の場合とほぼ同じ量のフッ化カルシウム302.2 g (回収率90%)を回収した。このフッ化カルシウムの純度は99.2%、平均粒径は8.7 μ m、500℃-2時間での強熱減量は0.23%で、60℃で行った実施例4の場合に比べて粒径が細くなった。

【0052】

(実施例6)

テフロン製攪拌器を備えた5 l テフロンPFA製反応器に、2%塩酸500 gを入れ、50℃に設定したウォーターバスにセットし、攪拌しながら定量ポンプを用いて、フッ化水素酸3.2%と塩酸2.2%を含有するフロン破壊装置で回収されたフッ化水素酸含有排液2687 gと、28%塩化カルシウム水溶液852 gとをバランス良く5時間かけて同時に滴下した。滴下終了後10分間で攪拌を止め、吸引ろ過して濾液3870 gを回収した。濾物は軽く水洗した後、120℃で2時間乾燥してフッ化カルシウム147.6 g (回収率88%)を回収した。このフッ化カルシウムの純度は99.0%、平均粒径は6.8 μ m、500℃-2時間での強熱減量は0.28%であった。母液中には、塩酸6.4%とフッ化カルシウム0.4%を含有していた。

【0053】

(比較例1)

テフロン製攪拌器を備えた5 l テフロンPFA製反応器に、水1000 gと50~300 μ mに粒径を揃えた炭酸カルシウム粉末200.0 gを入れ、50℃に設定したウォーターバスにセットし、攪拌しながら5.0%フッ化水素酸溶液2000 gを5時間かけて滴下した。滴下終了後1時間で攪拌を止め、吸引ろ過した。濾物は軽く水洗した後、120℃で2時間乾燥してフッ化カルシウム160.8 gを回収した。このフッ化カルシウムの純度は93.6%、平均粒径は160 μ m、500℃-2時間での強熱減量は3.4%であった。

【0054】

(実施例7)

図1に示す2001の排液貯槽1、排液用定量ポンプ1p、5001の塩化カルシウム水溶液貯槽2、塩化カルシウム用定量ポンプ2p、201の晶析槽3、フッ化カルシウムスラリー槽4、遠心脱水機5、5001の母液貯槽6、母液送液ポンプ6p、2001の塩化カルシウム水溶液調製槽7および塩化カルシウム水溶液送液ポンプ7pからなるベンチプラントを用いて、フッ化水素酸17.2%と塩酸15.0%を含有するフッ化水素酸含有排液を連続処理した。この際に用いる塩化カルシウム水溶液の濃度を15.9%に調製した。加熱用ヒーターを用いて晶析槽3の液温を約60℃に保持しながら、1時間当たりフッ化水素酸含有排液を5 kg、塩化カルシウム水溶液を15 kg、細かい穴を複数開けたインサート管を通して晶析槽3内に定量的に注入した。この操作を合計64時間続けて、320 kgのフッ化水素酸含有排液を処理し、960 kgの塩化カルシウム水溶液を

使用した。反応中、間歇的に晶析槽 3 の底部からフッ化カルシウムスラリーをフッ化カルシウムスラリー槽 4 へ抜き出し、遠心脱水機 5 にて濾過した。回収したフッ化カルシウムは軽く水洗した後、120℃で一晩乾燥して、合計 95.7 kg のフッ化カルシウム（回収率 89%）を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.5%、平均粒径は 72.5 μ m、500℃-2 時間での強熱減量は 0.20% であった。この間に発生した母液は 1184 kg で、その中には塩酸 12.7% とフッ化カルシウム 1.0% を含有していた。この母液 150 kg を定期的に塩化カルシウム水溶液調製槽 7 に入れ、攪拌しながら水酸化カルシウム 18.0 kg を加えて塩酸の大部分を塩化カルシウムに変えて、15.9% 塩化カルシウム水溶液に調製した。反応後、攪拌を止めて沈降分離を行い、上澄み液を塩化カルシウム水溶液貯槽 2 に送り、塩化カルシウム水溶液として再利用した。塩化カルシウム水溶液調製槽 7 の底部に残ったスラリーを抜き出し、水酸化カルシウムを用いて中和処理・脱水した。

【0055】

（実施例 8）

実施例 7 と同様に図 1 に示すベンチプラントを用いて、フッ化水素酸 2.2% と塩酸 3.2% を含有するフッ化水素酸含有排水を連続処理した。この際に用いる塩化カルシウム水溶液濃度を 6.1% に調製した。加熱用ヒーターを用いて晶析槽 3 の液温を約 50℃ に保持しながら、1 時間当たりフッ化水素酸含有排水を 5 kg、塩化カルシウム水溶液を 5 kg、細かい穴を複数開けたインサート管を通して晶析槽 3 内に定量的に注入した。この操作を合計 92 時間続けて、460 kg のフッ化水素酸含有排水を処理し、460 kg の塩化カルシウム水溶液を使用した。反応中、間歇的に晶析槽 3 の底部からフッ化カルシウムスラリーをフッ化カルシウムスラリー槽 4 へ抜き出し、遠心脱水機 5 にて濾過した。回収したフッ化カルシウムは軽く水洗した後、120℃で一晩乾燥して、合計 17.9 kg のフッ化カルシウム（回収率 91%）を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.4%、平均粒径は 58.9 μ m、500℃-2 時間での強熱減量は 0.21% であった。この間に発生した母液は 904 kg で、その中には塩酸 3.7% とフッ化カルシウム 0.2% を含有していた。この母液 150 kg を定期的に塩化カルシウム水溶液調製槽 7 に入れ、攪拌しながら水酸化カルシウム 5.6 kg を加えて塩酸の大部分を塩化カルシウムに変えて、5.4% 塩化カルシウム水溶液に調製した。反応後、攪拌を止めて沈降分離を行い、上澄み液を塩化カルシウム水溶液貯槽 2 に送り、28% 塩化カルシウム水溶液を加えて 6.1% 塩化カルシウム水溶液に調製して再利用した。塩化カルシウム水溶液調製槽 7 の底部に残ったスラリーを抜き出し、水酸化カルシウムを用いて中和処理・脱水した。

【0056】

（実施例 9）

実施例 7 と同様に図 1 に示すベンチプラントを用いて、フッ化カリウム 21.1% 塩化カリウム 7.2%、フッ化ナトリウム 0.4% を含む中性のフッ素含有排水（フッ素として 7.1% 含有）を連続処理した。あらかじめこのフッ素含有排水に対して 35% の塩酸を重量比で 4:1 の割合で調合し、フッ素濃度 5.7%、塩酸濃度 7.0% の塩酸酸性溶液に調製して排水貯槽 1 に入れた。この際に用いる塩化カルシウム水溶液の濃度を 16.7% に調製した。加熱用ヒーターを用いて晶析槽 3 の液温を約 60℃ に保持しながら、1 時間当たりフッ素含有排水を 5 kg、塩化カルシウム水溶液を 5 kg、細かい穴を複数開けたインサート管を通して晶析槽 3 内に定量的に注入した。この操作を合計 64 時間続けて、320 kg のフッ素含有排水を処理し、320 kg の塩化カルシウム水溶液を使用した。反応中、間歇的に晶析槽 3 の底部からフッ化カルシウムスラリーをフッ化カルシウムスラリー槽 4 へ抜き出し、遠心脱水機 5 にて濾過した。回収したフッ化カルシウムは軽く水洗した後、120℃で一晩乾燥して、合計 40.5 kg のフッ化カルシウム（回収率 96%）を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.0%、平均粒径は 41.2 μ m、500℃-2 時間での強熱減量は 0.27% であった。この間に発生した母液は 670 kg で、その中には塩酸 3.6% とフッ化カルシウム 0.2% を含有していた。

【0057】

(実施例 10)

図 1 に示すベンチプラントに、母液送液ポンプ 6 P を用いて母液貯槽 6 から排液貯槽 1 に母液を送るラインを加えたベンチプラント (図 2 に示す) により、濃厚なフッ化水素酸含有排液の処理を行った。排液貯槽 1 において、母液 (塩酸約 10 %、フッ化カルシウム 0.9 % 含有) により 48 % のフッ化水素酸含有排液を 1/3 に希釈し、フッ化水素酸 16.0 %、塩酸 6.7 % に調製した排液を連続処理した。この際に用いる塩化カルシウム水溶液の濃度を 14.8 % に調製した。加熱用ヒーターを用いて晶析槽 3 の液温を約 50 °C に保持しながら、1 時間当たりフッ化水素酸含有排液を 5 kg、塩化カルシウム水溶液を 15 kg、細かい穴を複数開けたインサート管を通して晶析槽 3 内に定量的に注入した。この操作を合計 72 時間続けて、360 kg のフッ化水素酸含有排液を処理し、1080 kg の塩化カルシウム水溶液を使用した。反応中、間歇的に晶析槽 3 の底部からフッ化カルシウムスラリーをフッ化カルシウムスラリー槽 4 へ抜き出し、遠心脱水機 5 にて濾過した。回収したフッ化カルシウムは軽く水洗した後、120 °C で一晚乾燥して、合計 103.4 kg のフッ化カルシウム (回収率 92 %) を回収した。このフッ化カルシウムの純度は 99.5 %、平均粒径は 73.5 μm 、500 °C - 2 時間での強熱減量は 0.20 % であった。この間に発生した母液は母液貯槽 6 に戻した分を除いて 1090 kg で、その中には塩酸 9.4 % とフッ化カルシウム 0.9 % を含有していた。この母液 150 kg を定期的に塩化カルシウム水溶液調製槽 7 に入れ、攪拌しながら水酸化カルシウム 14.3 kg を加えて塩酸の大部分を塩化カルシウムに変えて、14.2 % 塩化カルシウム水溶液に調製した。反応後、攪拌を止めて沈降分離を行い、上澄み液を塩化カルシウム水溶液貯槽 2 に送り、28 % 塩化カルシウム水溶液を加えて 14.8 % 塩化カルシウム水溶液に調製して再利用した。塩化カルシウム水溶液調製槽 7 の底部に残ったスラリーを抜き出し、水酸化カルシウムを用いて中和処理・脱水した。

【0058】

実施例に示すベンチプラントで回収したフッ化カルシウムを、フッ化水素製造プラントで原料として使用したところ、プラントの運転および製造されたフッ化水素の品位などにおいて、全く問題は見られなかった。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】 フッ化カルシウムを回収するのに用いられるベンチプラントの一例を示す概要図である。

【図 2】 図 1 に示すベンチプラントに、母液送液ポンプを用いて母液貯槽から排液貯槽に母液を送るラインを加えたベンチプラントの一例を示す概要図である。

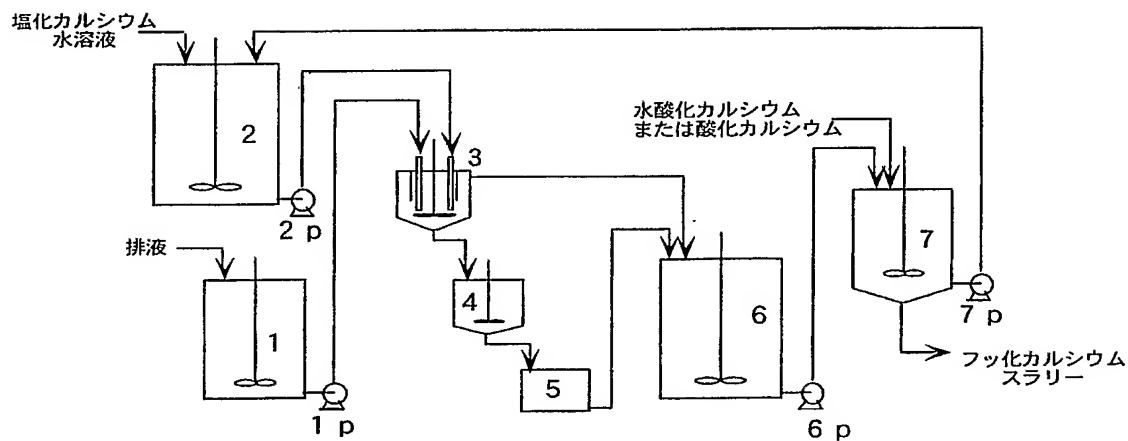
【符号の説明】

【0060】

1…排液貯槽、1 p…排液用定量ポンプ、2…塩化カルシウム水溶液貯槽、2 p…塩化カルシウム用定量ポンプ、3…晶析槽、4…フッ化カルシウムスラリー槽、5…遠心脱水機、6…母液貯槽、6 p…母液送液ポンプ、7…塩化カルシウム水溶液調製槽、7 p…塩化カルシウム水溶液送液ポンプ。

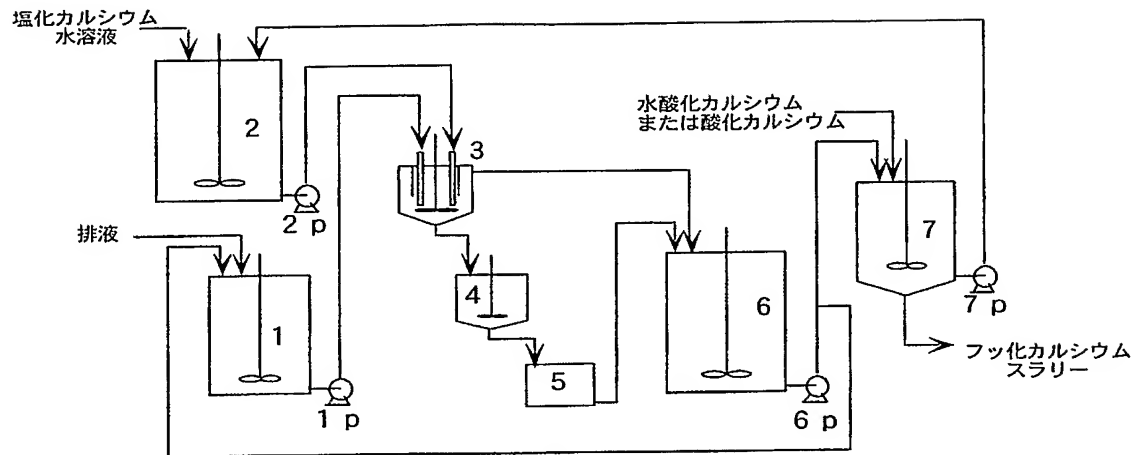
【書類名】図面

【図 1】



- 1 : 排液貯槽
- 1 p : 排液用定量ポンプ
- 2 : 塩化カルシウム水溶液貯槽
- 2 p : 塩化カルシウム用定量ポンプ
- 3 : 晶析槽
- 4 : フッ化カルシウムスラリー槽
- 5 : 遠心脱水機
- 6 : 母液貯槽
- 6 p : 母液送液ポンプ
- 7 : 塩化カルシウム水溶液調製槽
- 7 p : 塩化カルシウム水溶液送液ポンプ

【図 2】



- 1 : 排水貯槽
- 1 p : 排水用定量ポンプ
- 2 : 塩化カルシウム水溶液貯槽
- 2 p : 塩化カルシウム用定量ポンプ
- 3 : 晶析槽
- 4 : フッ化カルシウムスラリー槽
- 5 : 遠心脱水機
- 6 : 母液貯槽
- 6 p : 母液送液ポンプ
- 7 : 塩化カルシウム水溶液調製槽
- 7 p : 塩化カルシウム水溶液送液ポンプ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

フッ素含有排水あるいはフッ化水素酸含有排水からフッ化水素製造用に適する粒径および純度を有するフッ化カルシウムを回収することにより、フッ素の再資源化を行う。

【解決手段】

フッ化カルシウムの溶解度が比較的大きな塩酸酸性条件下で、フッ素含有排水あるいはフッ化水素酸含有排水と塩化カルシウム水溶液とを反応させる。純度が高く、粒度の大きなフッ化カルシウムを析出させることができる。その際に残った塩酸または生成された塩酸を、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどの安価なカルシウム化合物と反応させて塩化カルシウム水溶液をつくり、この塩化カルシウム水溶液をフッ化水素酸含有排水の処理に再利用する。得られたフッ化カルシウムはフッ化水素製造用原料としてそのまま利用でき、余剰の塩化カルシウム水溶液は他の用途に工業用として供することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 1 3 1 9 1
受付番号	5 0 4 0 0 0 9 8 0 1 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 1月21日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 0 1 3 1 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 2 4 4 1 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 1 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区平野町 3 丁目 5 番 1 2 号

氏 名

森田化学工業株式会社